

0 7 2 4 9 0 2 - /

На правах рукописи

Крутиков Вячеслав Александрович

ГИПСОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ  
ФТОРАНГИДРИТОВОГО ОТХОДА

Специальность: 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ижевск – 2001

Работа выполнена в Ижевском государственном техническом университете

Научный руководитель –

кандидат технических наук,  
доцент Г.И. Яковлев

Официальные оппоненты –

доктор технических наук,  
профессор М.С. Гаркави

кандидат технических наук,  
профессор М.Г. Алтыкис

Ведущая организация –

Уральский государственный  
технический университет,  
кафедра Технологии цемента

Защита диссертации состоится “10” декабря 2001 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета К 212.077.01 в ауд. Б-122 Казанской государственной архитектурно-строительной академии по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанской государственной архитектурно-строительной академии.

Автореферат разослан “9” ноября 2001 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



Ученый секретарь  
диссертационного  
совета К 212.077.01,  
к т н, доцент

А.М. Сулейманов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

### Актуальность:

Гипсосодержащие отходы являются наиболее многотоннажными и достаточно качественным сырьем для производства строительных материалов.

Решения задач энергосбережения, ресурсосбережения и охраны окружающей среды являются актуальными и определяют общемировые тенденции развития строительной отрасли в настоящий момент.

Решением данной проблемы занимаются за рубежом такие фирмы как: Jiulini (ФРГ), Chemical Industries Ltd (Великобритания), "Air Industrie" (Франция), Knauf (ФРГ), Prayon (Бельгия), "Ниссан Кемикал Индастриз Лтд" (Япония) и др.

Особенно остро эта проблема стоит в регионах восточной Европы, Сибири и Дальнего Востока, где имеется большое количество промышленных производств, и отвалы занимают территорию в десятки раз превышающую территорию самих заводов, вместе с тем 60 % сырья для производства отделочных керамических материалов ввозится из других регионов.

Широко эта тема рассматривалась нашими научными организациями: Казанская государственная архитектурно-строительная академия, Пензенская государственная архитектурно-строительная академия; Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева; Самарская архитектурно-строительная академия; Тульский государственный университет; Братский государственный технический университет; Томский государственный архитектурно-строительный университет; Пермский политехнический университет и др.

В настоящее время в работах Аникановой Л.А., Ануфриева Б.В., Арбузовой Т.Б., Атакузиева Т.А., Бобрика В.М., Воробьева Х.С., Иванецкого В.В., Ильинского Б.П., Кудякова А.И., Кузнецовой Т.В., Мещерякова Ю.Г., Рахимова Р.З., Сычевой Л.И. и др. доказана практическая возможность и экономическая целесообразность использования гипсосодержащих отходов для изготовления гипсовых вяжущих и изделий на их основе, сульфатированных цементов, самовыравнивающихся полов, извести и серной кислоты, а также для регулирования сроков схватывания цемента и в качестве минерализатора при обжиге клинкера.

В качестве используемых отходов выбирались следующие материалы: фосфогипс, борогипс, титаногипс, цитрогипс и фторангидрит и др. отходы.

Использование гипсосодержащих отходов основывалось на получении гипсового вяжущего. А как известно, гипсовый материал имеет растворимость в воде и малую водостойкость.

Одним из перспективных путей утилизации гипсосодержащих отходов является изготовление на их основе гипсокерамических материалов, обладающих высокой прочностью и водостойкостью, получаемых путем спекания при температуре 700-900 °С.

Работа проводилась в плане Федерально-целевой программы «Интеграция» за 1999-2001 годы - проект А-0014, связанный с ресурсо- и энергосбережением и созданием предпосылок для освоения производства эффективных технологий и материалов.

#### Цель работы:

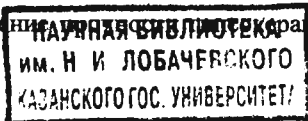
Целью исследований являлось создание условий для получения гипсокерамического материала повышенной водостойкости из отхода химической промышленности – фторангидрита и исследование его свойств.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. проанализировать способы утилизации гипсосодержащих отходов в стране и за рубежом. Проанализировать применяемые при этом корректирующие добавки и добавки плавни. Выявить приемы обработки сырья. Рассмотреть методы анализа, используемые при изучении аналогичных строительных материалов другими авторами;
2. выбрать наиболее технологичный способ для получения декоративного гипсокерамического материала.
3. изучить физико-механические свойства фторангидрита.
4. разработать рецептуры для создания гипсокерамического материала повышенной водостойкости на основе фторангидрита.
5. исследовать физико-механические и теплофизические свойства гипсокерамического материала.
6. исследовать структуру гипсокерамического материала с использованием физико-химических методов анализа.
7. установить механизм изменения свойств гипсокерамического материала на основе фторангидрита при введении в шихту химических добавок.
8. на основании зависимостей, полученных методом математического регрессионного анализа, оптимизировать физико-механические свойства гипсокерамического материала.
9. Оптимизировать состав для получения облицовочных изделий обеспечивающих наименьшую температуру обжига и минимальную огневую усадку при производстве облицовочных изделий строительного назначения.
10. разработать технологическую схему производства при получении гипсокерамического материала.

#### Научная новизна.

1. Впервые установлено, что после обжига гипсокерамический материал на основе фторангидрита повышает физико-механические характеристики, что обусловлено получением расплава в период обжига материала, который при взаимодействии с основной кристаллической фазой – ангидритом привел к получению мелкокристаллической и стекловидной фаз, путем введения расплавообразующих добавок тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла.
2. Установлено, что увеличение температуры обжига гипсокерамического материала



при выдержке его в воде достигается уплотнением структуры новообразованиями – кристаллогидратами гипса, брусшита и гидроксилapatита.

3. Дана методика определения объема газообразной фазы, выделяющейся при обжиге гипсосодержащего отхода.
4. Разработана программа для идентификации ИК-спектров строительных материалов

#### Практическая значимость.

1. Разработан состав шихты для приготовления гипсокерамического материала повышенной водостойкости из фторангидритового отхода с добавками тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла.
2. Впервые получен гипсокерамический материал повышенной водостойкости из фторангидритового отхода с добавками тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла с минимальной огневой усадкой (до 2,5 %) и минимальной температурой обжига (800-900 °С).
3. Определен режим температурной обработки гипсокерамического материала на основе фторангидрита. Выявлено, что оптимальная температура обжига гипсокерамического изделия составляет 800-900 °С. При этих температурах стабилизируется масса образца, и заканчиваются основные процессы плавления, используемые при получении водостойкого материала, и последующей перекристаллизации системы.
4. Разработаны дополнительные технологические приемы, основанные на изготовлении керамической плитки, с учетом изменения свойств исходного фторангидритового сырья и замыкании технологического цикла в безотходное производство. Предусмотренная система вытяжки и улавливания, выделяющихся при обжиге гипсокерамического материала, газов позволяет не только избавиться от загрязнений окружающей среды, но и вернуть газообразные соединения в виде оптимизирующих добавок обратно в технологический процесс.
5. Разработанный новый отделочный гипсокерамический материал на основе фторангидрита соответствует нормативным требованиям ГОСТ 6141-91 «Керамическая плитка для внутренней облицовки стен».

#### На защиту выносятся:

1. Зависимости показателей огневой усадки, водопоглощения, удельной пористости и прочности гипсокерамического материала на основе фторангидрита от количества введенных добавок тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла, а для предела прочности на сжатие выявлена зависимость от количества дней выдержки в воде;
2. Результаты исследований механизма повышения физико-механических показателей гипсокерамического материала на основе фторангидрита при обжиге путем введения расплавообразующих добавок;
3. Результаты исследований механизма повышения прочности гипсокерамического материала на основе фторангидрита при выдержке в воде;

4. Математические зависимости огневой усадки, водопоглощения, удельной пористости, прочности гипсокерамического материала на основе фторангидрита от содержания и вида добавок, а также выдержки в воде;
5. Методика определения количества газовой фазы, выделившейся при обжиге черепка;
6. Программный продукт для идентификации ИК-спектров строительных материалов.
7. Результаты инфракрасного спектрального анализа гипсокерамического материала, полученные с использованием программного продукта.
8. Состав шихты нового гипсокерамического материала на основе фторангидритового отхода повышенной водостойкости;
9. Технологическая схема получения облицовочного отделочного материала на основе гипсосодержащего отхода.

Публикации и доклады по результатам работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и доложены на следующих международных и российских конференциях и семинарах:

1. На международной научной конференции – «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол». 7-9 сентября 1999 г. Санкт-Петербург.
2. На научно-технической конференции в Ижевском государственном техническом университете в апреле 2000 года в секции «Проблемы экологии и ресурсосбережения в городском строительстве и хозяйстве».
3. На 14 международной конференции «Ibausil» по строительным материалам, Германия, г. Веймар, 2000г.
4. На учебно-методической конференции в Ижевском государственном техническом университете в марте 2001 года в секции «Автоматизация процессов и производств».
5. На пятой Российской университетско-академической научно-практической конференции в УдГУ в марте 2001 года.
6. На 31-й Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы современного строительства» в г. Пензе. Апрель 2001г.
7. На десятой Международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, май 2001 г.
8. На Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства» в г. Сыктывкаре. Июнь 2001г.

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ и докладов в международных и отраслевых журналах и изданиях, по двум авторским свидетельствам пришли положительные решения об их патентоспособности.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 140 страницах и состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы 130 наименований, содержит 36 рисунков, 28 графиков, 14 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, дана краткая характеристика работы.

В первой главе дан анализ состояния исследований в области использования гипсосодержащих отходов и получения гипсокерамического материала повышенной водостойкости.

В Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева (Т.В. Кузнецова, В.В. Плотноков, Л.И. Сычева, Б.В. Ануфриев) был исследован один из новых путей утилизации гипсосодержащих отходов - это изготовление на их основе так называемых гипсокерамических материалов путем спекания при температурах 700-1000 °С, обладающих высокой прочностью (при сжатии до 120 МПа, при изгибе до 36 МПа) и хорошей обрабатываемостью.

Получен гипсокерамический материал спеканием смесей, содержащих:

фосфогипс, фосфомел и кремнефтористый натрий; фосфогипс и эвтектические смеси фторида и карбоната, фторида и фосфата кальция.

Недостатком этих сырьевых смесей служат большая огневая усадка изделий (до 15 %) и, кроме того, при обжиге часть  $\text{SiF}_4$  переходит в газовую фазу, что отрицательно влияет на безопасность труда и экологическую безопасность производства.

Б.П. Ильинский и др. получили сырьевую смесь для изготовления строительных изделий следующим образом: во фторангидритовый отход вводилась белая сажа, модифицированная водным раствором аммиака, после чего эта смесь обжигалась при температуре 950-1100 °С.

Недостатком этого способа служит повышенная температура обжига изделия и увеличение затрат на производство.

Высказана гипотеза получения водостойкого материала, основанная на том, что путем термической обработки при введении дополнительных добавок обеспечить получение расплава, который бы при взаимодействии с основной кристаллической фазой гипсокерамического материала привел бы к получению мелкокристаллической и стекловидной фаз. Эти фазы являлись бы нерастворимыми в воде и образовывали бы «несущий каркас» гипсокерамического материала повышенной водостойкости.

Получение мелкокристаллической фазы и стеклофазы при термической обработке изделий связано с веществами, которые при плавлении образуют неорганические структуры, в том числе полимерные, нерастворимые в воде. К таким веществам, по В.В. Герасимову, относятся оксиды кремния и фосфора.

По обзору литературных данных выявлено, что созданием гипсокерамического материала с повышенной водостойкостью и высокими декоративными свойствами в нашей стране занимались, но столкнулись с такими проблемами как - большая огневая усадка изделия, повышенная температура обжига и нарушение экологической безопасности производства.

Тема получения гипсокерамического материала повышенной водостойкости с высокими декоративными качествами на основе гипсосодержащих отходов промышленности перспективна, но мало изучена и требует дальнейшего развития.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследований.

Использование фторангидрита - порошкообразного отхода производства ПО "Галоген" (г. Пермь) при производстве плавиковой кислоты связано с тем, что в его составе присутствует, около 92 % безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , остальное представлено фтористым кальцием  $\text{CaF}_2$  и карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$ .

$\text{CaSO}_4$  – дает минимальную обжиговую усадку изделий,  $\text{CaF}_2$  – является хорошим плавнем и в сочетании с  $\text{CaSO}_4$  снижает его температуру плавления,  $\text{CaCO}_3$  – используется в стекольной промышленности для образования в процессе термической обработки стеклофазы,  $\text{SiO}_2$  – также используется в стекольной промышленности для получения стеклофазы.

Фазовый состав фторангидрита благоприятно влияет на меньшую огнеую усадку при его обжиге, так как его основа безводный ангидрит, а также содержит в минимальных количествах вещества, используемые в образовании водо-нерастворимой фазы.

В этой главе приведены методы испытаний гипсокерамического материала и перечислены наименования оборудования, на которых производились испытания. Показаны технические характеристики, область применения и предприятия-изготовители, используемых веществ – натриевого жидкого стекла, тринатрий фосфата и фторангидрита.

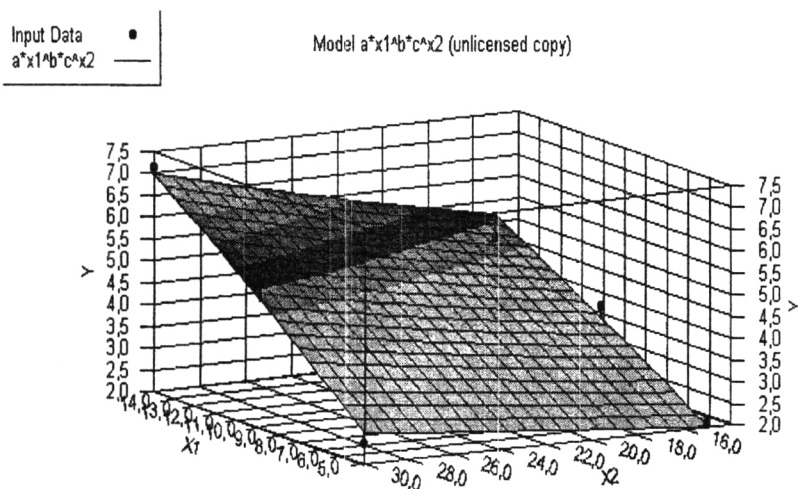


Рис.1. График изменения огневой усадки с использованием Data fit v 7.1.



По окончании экспериментов устанавливались математические зависимости физико-механических свойств гипсокерамического материала от содержания вводимых добавок, а для предела прочности на сжатие дополнительно устанавливалась зависимость от количества дней выдержки в воде. С доверительной вероятностью определялись доверительный интервал и среднее квадратичное отклонение, полученных экспериментальных данных от теоретических значений. Обработку результатов производили при помощи программ Excel, Data fit v7.1. и Mathcad 8.0 (рис. 1).

Наиболее полные идентификационные характеристики при исследовании фазового состава, внутреннего строения (текстуры) и кинетики протекающих процессов изучаемых веществ получаются при применении рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, микроскопического анализа, газо-адсорбционной хроматографии и дифференциально-термического анализа. Использование этих методов позволяет получить наиболее полную картину, и понять какие составные части слагают систему исследований, как они располагаются и взаимодействуют между собой, и, кроме того, помогают, определившись с системой, добиваться получения нужных физико-механических свойств.

Сделана попытка объединить идентификационную базу данных (по инфракрасной спектроскопии) по веществам, классам и виду межатомного взаимодействия, а также по спектрам веществ на основе оболочки программы Spectral Atlas Demo. Была проведена работа по доработке оболочки программы распознавания проб веществ по пикам поглощения при ИК облучении.

Третья глава посвящена способам оптимизации гипсокерамического материала и обоснованию приемов обработки композиции.

В данном виде фторангидрит имеет следующие характеристики:

Прочность на сжатие – 2,8 МПа;

Водостойкость – 0,4;

pH водной вытяжки – 4,5

Гранулометрический состав фторангидрита, попадающего в отвал, представлен в табл.1.

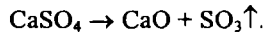
Таблица 1

Гранулометрический состав фторангидрита

Материал	Зерновой состав (частные остатки в % на ситах, мм)						
	>10	5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.14
Фторангидрит	5,9	6,2	9,6	8,3	11,9	12,6	36
							9,5

При температуре 400-420 °С, находящиеся в составе остатки серной кислоты разлагаются на SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, которые в газообразном состоянии выделяются в атмосферу.

С повышением температуры свыше 660 °С происходит разложение части ангидрита:



$\text{SO}_3$  разлагается на  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Был произведен количественный расчет объема выделяющегося газа на разработанной лабораторной установке.

Использование сырья с такими показателями не представляется возможным. С целью повышения прочности и водостойкости материала в состав шихты вводились расплавообразующие добавки тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла.

При осуществлении технического решения в лабораторных условиях фторангидрит пропускают через валковую мельницу, обеспечивающую размельчение до частиц не более 1 мм. Отмеряют фосфат натрия и натриевое жидкое стекло до 15 % масс от массы сухого состава фторангидрита при оптимальном соотношении компонентов добавки 1:2, затем эти добавки смешивают с водой. После этого раствор смешивают со фторангидритом. Влажность состава, включающего фторангидрит и добавки должна составлять 10-15 %.

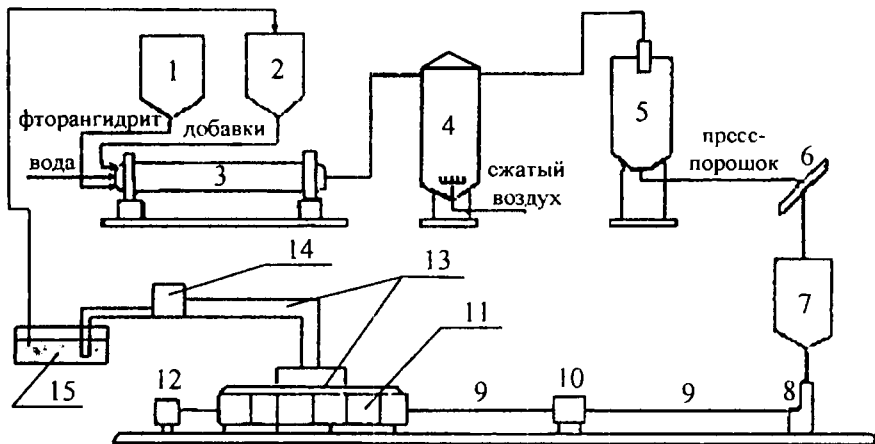


Рис.2. Технологическая схема получения гипсокерамической плитки:

1 - бункер хранения отходов; 2 - бункер хранения добавок; 3 - шаровая мельница; 4 - гомогенизатор; 5 - распылительная сушилка; 6 - вибросито; 7 - бункер хранения пресс-порошка; 8 - пресс; 9 - роликовый конвейер; 10 - устройство для глазурования; 11 - роликовая печь; 12 - узел сортировки плиток; 13 - вытяжная система; 14 - вентилятор; 15 - емкость с жидкостью для улавливания газов.

Формование и прессование изделия происходит при удельном давлении 15 МПа и обжигают при температуре 850°С в течении 30 мин.

Гипсокерамические изделия вследствие их схожести производства с керамическими облицовочными изделиями изготавливают технологическими приемами, подобными керамическим. Но есть особенности, которые зависят от выбора сырья, и ставят свои условия при их производстве (рис. 2).

Предусмотренная система вытяжки и улавливания, выделяющихся при обжиге гипсокерамического материала, газов позволяет не только избавиться от загрязнений окружающей среды, но и вернуть газообразные соединения в виде оптимизирующих добавок обратно в технологический процесс.

Четвертая глава посвящена изучению влияния внутренней структуры материала на изменение физико-механических свойств гипсокерамики при помощи физико-химических методов анализа.

Рентгенофазовый анализ оптимизированного и обожженного состава вводимыми добавками (рис. 3) показал наличие кристаллических фаз следующих веществ: нерастворимого ангидрита  $\text{CaSO}_4 \text{ II}$  ( $d_s = 3.50; 2.85$ ), фторида кальция  $\text{CaF}_2$  (3.15, 1.93, 1.64, 1.25),  $7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (3.46, 2.83, 2.68; 2.21, 1.95),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (7.55, 2.65, 1.87, 2.67),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (3.25; 2.8; 2.78; 2.74), и апатита  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (2.81; 2.78; 2.72).

После выдержки материала в воде обнаружился интенсивный рост гидрокристаллов гипса и брусшита, а также рост кристаллов гидроксилapatита.

Кроме того, увеличение водопоглощения при увеличении массовой доли натриевого жидкого стекла связано с тем, что образуется большее количество кристаллогидратов силикатных соединений на основе  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (3.25; 2.8; 2.79; 2.74). Снижение водопоглощения при увеличении массовой доли фосфата натрия связано с тем, что некоторая его часть вступая в реакцию с ангидритом при обжиге образует кристаллы из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (2.80; 2.79; 2.72; 2.63; 1.90; 1.85; 1.81; 1.78). Это вещество нерастворимо в воде и не образует гидратных кристаллических структур. С увеличением количества вводимых добавок огневая усадка увеличивается, ввиду того, что добавки являются расплавообразующим компонентом.

Получение мелкокристаллической фазы и стеклофазы после обжига гипсокерамического материала с вводимыми добавками тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла продемонстрировано при изучении микроструктуры на растровом электронном микроскопе.

Процесс заживления микротрещин и пор при выдержке материала в воде наглядно показан при помощи электронной микроскопии. При анализе снимков можно предположить об уменьшении пористости и увеличении прочности материала.

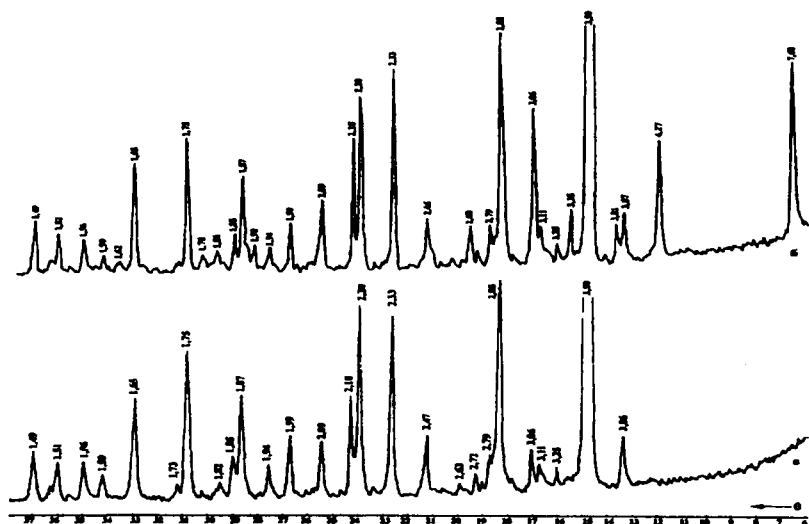


Рис. 3. Рентгенограмма гипсокерамического материала: а - до выдержки в воде ; б - после выдержки в воде в течение 7 суток (состав оптимизированный натриевым жидким стеклом и фосфатом натрия).

Наличие стеклообразной фазы метафосфат ионов, а также стеклофазы силикат ионов (смещение полос в сторону меньших волновых чисел  $1125 \text{ см}^{-1}$  в  $1050 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с кристаллической фазой силикатов) и, кроме того, обнаружение пиков, характерных для структурной формы  $\text{HPO}_4^{2-}$  после выдержки материала в воде обнаружено при интерпретации инфракрасных спектров.

По результатам кривой ДТА протекающие кинетические процессы (рис.4) были зафиксированы при следующих температурах. Навеска необоженного состава из фторангидрита, оптимизированного натриевым жидким стеклом и тринатрий фосфатом (5 % по массе) дает эндотермический пик на кривой ДТА, соответствующий температурам 50 и 90 °С он продублирован на кривой ДТГ при температуре 85 °С. При этой температуре из образца удаляется свободная вода и вода, входящая в гидросиликатные соединения.

Следующий эндотермический эффект на кривой ДТА соответствует температуре 130 °С, он продублирован на кривой ДТГ двоянным пиком при температуре 120 °С. Он характеризуется удалением двух молекул воды из соединений гипса.

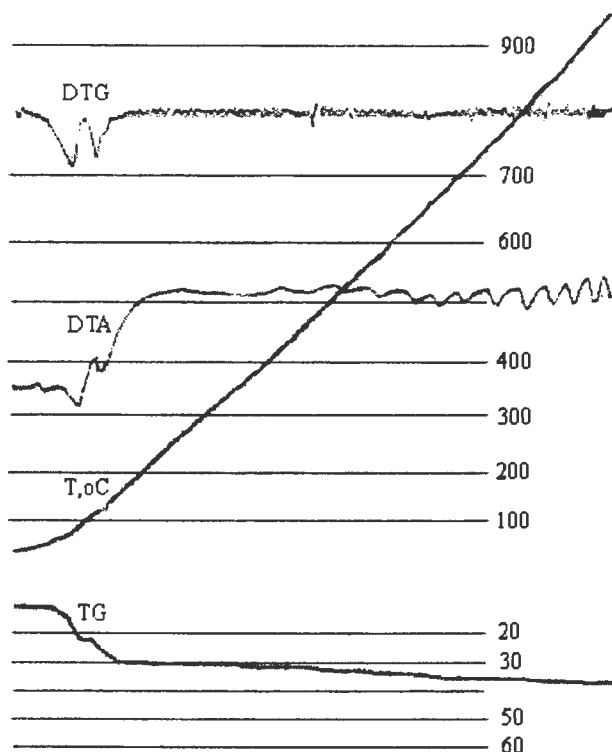


Рис.4. Термограмма необожженного образца из фторангидрита оптимизированного натриевым жидким стеклом и фосфатом натрия (5 % по массе).

При 250 °C на кривой ДТА фиксируется экзотермический эффект, который характеризует начала перестройки кристаллической структуры с образованием сульфата кальция нерастворимого, а экзотермический эффект при 420 °C – ее окончательное изменение.

В интервале температур 420-1000 °C кривая ДТА принимает зигзагообразный вид. Анализируя показания кривой изменения массы, которая до 700 °C имеет плавный характер, сделали вывод, что из образца постоянно выделяются сначала газы оксида серы (IV) и оксида углерода (IV), а также пары связанной кристаллизационной воды гидросиликатов кальция. Выше 700 °C изменение массы не происходит, следовательно, выделение газообразной фазы прекратилось и начинается плавление силикатных и фосфатных соединений. Наличие аморфной фазы в образце при плавлении дает

эффект нескольких эндотермических пиков, которым соответствует определенный диапазон температуры плавления, что четко прослеживается на двойных эндотермических эффектах обожженного образца гипсокерамики.

Анализ кривых на термограмме гипсокерамического материала дает основание сделать вывод, что оптимальная температура обжига гипсокерамического изделия составляет 800-900 °С. При этих температурах стабилизируется масса образца и заканчиваются основные процессы плавления.

Определение качественного состава газов, определение количества фаз, и численное значение каждой фазы, выделяющейся при обжиге гипсокерамического материала, было произведено с помощью газоадсорбционной хроматографии.

Пятая глава посвящена исследованию процессов обработки гипсокерамического материала и изменению его физико-механических свойств при использовании оптимизирующих добавок.

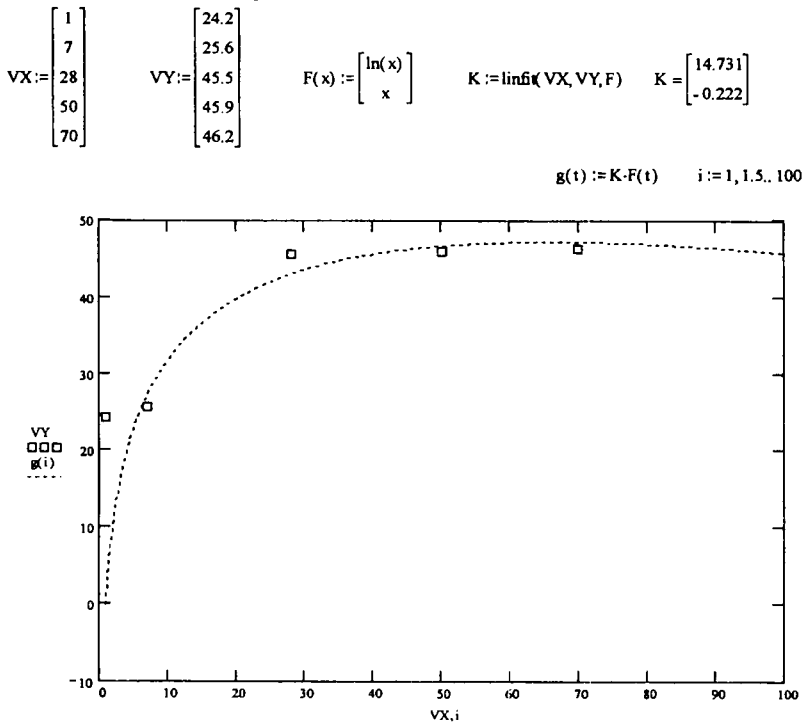


Рис.5. Зависимость предела прочности на сжатие от времени выдержки в воде (состав оптимизирован фосфатом натрия и натриевым жидким стеклом).

Приведена диаграмма состояния системы  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Сульфат кальция рассматривался при наличии карбоната кальция (до 10 %) и фторида кальция до (2,5 %), что соответствует качественному составу

фторангидрита, и ограничено на данной диаграмме максимальное содержание фосфата натрия до 15 %, а натриевого жидкого стекла до 30 %. Температура обжига смеси рассматривалась до 1000 °С.

Приведены данные изменения: водопоглощения, огневой усадки, предела прочности на сжатие и при изгибе, водостойкости, удельной пористости в зависимости от количественного содержания добавок фосфата натрия, натриевого жидкого стекла и от количества дней выдержки в воде.

Изменение прочности гипсокерамического материала в зависимости от времени выдержки в воде представлен на рис. 5.

Как видно, при большей выдержке в воде происходит набор прочности гипсокерамики. При оптимизации гипсосодержащего отхода добавками фосфата натрия и натриевого жидкого стекла был получен гипсокерамический материал, который не только не боится воды, но и повышает прочность при выдержке его в воде.

Сравнительные характеристики по теплофизическим свойствам гипсокерамического материала и других облицовочных строительных материалов приведены в таблице №2.

Новый облицовочный гипсокерамический материал соответствует требованиям ГОСТ 6141-91 «Плитка керамическая для внутренней облицовки стен», которые приведены в таблице №3.

Таблица 2

Теплофизические характеристики облицовочных строительных материалов

Наименование материала	Теплопроводность, $\lambda$ , Вт/м·К	Теплоемкость, $C_p$ , кДж/кг·К
Гипс W= 5 %	0,43	0,84...0,92
Мрамор	1,31	0,419
Известняк-ракушечник	0,756	0,922
Гипсокерамика	0,56	0,823

Расход сырья на изготовление 1 м<sup>2</sup> готового гипсокерамического изделия приведен в таблице №4.

Для промышленности целесообразно выпускать гипсокерамический материал следующего вида (табл.5).

Гипсокерамическую плитку для внутренней отделки рекомендуется применять в качестве облицовки вестибюлей общественных зданий, а также торговых предприятий, станций метрополитена и т.д.

Таблица 3

Требования ГОСТ 6141-91, «Плитка керамическая для внутренней облицовки стен»

Наименование показателя	Норма
1. Водопоглощение, %, не более	16
2. Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	15,0
3. Термическая стойкость глазури, °С:	
плиток, покрытых белой глазурью	150
плиток, покрытых цветной глазурью	125
4. Твердость глазури по Моосу, не менее	5

Таблица 4

Расход сырьевых материалов на 1 м<sup>2</sup> готовой продукции

Наименование материала	Расход, кг
Фторангидрит	11,9
Тринарий фосфат	0,7
Натриевое жидкое стекло	1,4

Таблица 5

Технические показатели гипсокерамического материала.

Наименование характеристики	Показатель
Предел прочности на изгиб	17 МПа
Водопоглощение	10 %
Твердость по Моосу	5
Термостойкость	150 °С
Коэффициент размягчения гипсокерамического материала	1
Коэффициент размягчения гипсокерамики после выдержки в воде 28 сут	0,89
Размер	150×150×10 (возможны и другие)
Цвет черепка	зеленоватый, розовый
Щелочестойкость	0,54
Кислотостойкость	0,53



### Общие выводы.

1. Впервые выявлены закономерности и установлены математические зависимости огневой усадки, водопоглощения, удельной пористости, прочности гипсокерамического материала от содержания и вида вводимых добавок тринатрий фосфата и натриевого жидкого стекла, а также зависимость прочности гипсокерамического материала на основе фторангидрита от времени выдержки в воде.
2. Впервые установлено, что при обжиге гипсокерамический материал на основе фторангидрита повышается прочность, что обусловлено получением мелкокристаллической и стеклофазы после обжига материала путем введения расплавообразующих добавок на стадии формирования полуфабриката.
3. Установлен механизм повышения физико-механических свойств гипсо-керамики при выдержке образца в воде. Показано, что улучшение физико-механических свойств достигается уплотнением структуры новообразованиями – кристаллогидратами гипса, брушита и гидраксилапатита.
4. Использована комплексная модель изучения и идентификации строительных материалов, основанная на физико-химических методах анализа. Анализ результатов показал, что при введении принятых в работе химических добавок натриевого жидкого стекла и тринатрий фосфата изменяется структура пористости, увеличивается содержание мелкокристаллической фазы, что позволяет увеличить прочность и водостойкость, а также проследить взаимосвязь структуры материала с его физико-механическими свойствами.
5. Разработан программный продукт для идентификации ИК-спектров строительных материалов.
6. Разработана методика определения объема газовой фазы, выделяющейся при обжиге гипсокерамического черепка.
7. Усовершенствован технологический процесс производства гипсокерамического материала на основе керамической технологии с учетом разработанных составов шихт.
8. Разработан состав гипсокерамического материала повышенной водостойкости на основе фторангидрита. Установлено, что гипсокерамический материал по сравнению с известными аналогами имеет меньшую огневую усадку и меньшую температуру обжига. Разработанные составы и технология способствуют улучшению экологической обстановки за счет сокращения отвалов и достижения безотходности производства.

### Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Жидкофазное спекание фторангидрита. // Тезисы докладов международной научной конференции – «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол». Санкт-Петербург, 1999 г, с. 55.

2. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Жидкофазное спекание фторангидрита. // Химическая физика и мезоскопия. РАН УрО УдНЦ. Том 1, №2 1999г, с. 71
3. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Гипсокерамический материал на основе фторангидрита. // Сборник статей международной научной конференции Ibausil, г. Веймар, 2000 г. Т.2, с. 415-420.
4. Krutikov W.A., Yakovlev G.I., Kodolov V.I. Fluoroanhydride liquidphase sintering during the synthesis of gypsumceramic. // 29.01.2001/preprint.chemweb.com/CPS/inorgchem/0101002.
5. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Промышленный отход – вторая жизнь. // Тезисы докладов 31-й Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы современного строительства». Пенза, 2001 г, с. 41.
6. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И., Бондарь А.Ю. Идентификация ИК-спектров строительных материалов. //Методическое пособие. Изд-во ИжГТУ, 2001, 22 с.
7. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И., Бондарь А.Ю. Автоматизированная идентификация ИК- и рамановских спектров. // Тезисы докладов пятой Российской университетско-академической научно-практической конференции. Ижевск, 2001 г, с. 46.
8. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Спекание фторангидрита при синтезе неорганического полимерного композита. // Тезисы докладов десятой международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, май 2001 г, с. 94.
9. Крутиков В.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Гипсокерамический материал на основе фторангидрита. // На Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства» в г. Сыктывкаре, 2001г, с. 36.
10. Положительное решение по заявке №2000119914/03 от 3.08.2000
11. Положительное решение по заявке №2000110221/04 от 20.04.2000

Соискатель



Крутиков В.А.

В авторской редакции

Подписано в печать *2.11.* 2001. Бумага офсетная.  
Формат 60х84/16. Усл. печ. л. *1,16*. Тираж *100* экз. Заказ № *184*

Типография Издательства ИжГТУ.  
426069, г. Ижевск, Студенческая, 7

